

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-096437

(43)Date of publication of application : 02.04.2002

(51)Int.Cl.  
B32B 27/34  
B29C 41/32  
B32B 15/08  
C08G 73/10  
H05K 1/03  
// B29K 79:00  
B29L 9:00

(21)Application number : 2000-286456

(71)Applicant : UBE IND LTD

(22)Date of filing : 21.09.2000

(72)Inventor : YAMAMOTO TOMOHIKO  
ABU TOSHIHIKO  
NISHINO TOSHIYUKI  
AMANE TAKASHI

## (54) MULTI-LAYER POLYIMIDE FILM AND LAMINATE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a multi-layer polyimide film capable of laminating to a metal foil in relatively mild condition, having good durability to a chlorine- based solvent, allowing a wide variety of selection of bonding conditions by controlling a glass transition temperature in a wide range and having durability for use in a high temperature, and a metal layer laminate using the film.

**SOLUTION:** In the multi-layer polyimide film and the metal layer laminate using the multi-layer polyimide film, a thin layer polyimide (Y) having imide units consisting of an aromatic tetra-carboxylic acid di-anhydride residue and an aromatic diamine residue is laminated integrally on at least one side of a base polyimide layer (X) having a low thermal expansion property, wherein a glass transition temperature ( $T_g$ ) of the thin layer polyimide (Y) is adjusted so as to be a desired value within a range of 210° C to 310° C by changing composition of p-phenylenediamine and/or diaminodiphenyl ether.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-96437

(P2002-96437A)

(43) 公開日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
B 3 2 B 27/34		B 3 2 B 27/34	4 F 1 0 0
B 2 9 C 41/32		B 2 9 C 41/32	4 F 2 0 5
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	R 4 J 0 4 3
			J
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特開2000-286456(P2000-286456)	(71) 出願人	000093206 宇都興産株式会社 山口県宇都市大字小串1978番地の96
(22) 出願日	平成12年9月21日 (2000.9.21)	(72) 発明者	山本 智彦 山口県宇都市大字小串1978番地の10 宇都興産株式会社宇都ケミカル工場内
		(72) 発明者	阿武 俊彦 山口県宇都市大字小串1978番地の10 宇都興産株式会社宇都ケミカル工場内
		(72) 発明者	西野 敏之 山口県宇都市大字小串1978番地の10 宇都興産株式会社宇都ケミカル工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層ポリイミドフィルムおよび積層体

(57) 【要約】 (修正有)

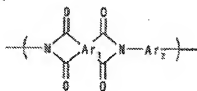
【課題】 比較的緩和な条件で金属箔と積層でき、塩素系の溶剤に対する耐久性が優れ、かつガラス転移温度を幅広く制御できることにより接合条件を幅広く選択でき、かつ高温の使用にも耐えうる多層ポリイミドフィルムおよびそのフィルムを用いた金属箔積層体を提供する。

【解決手段】 低熱膨張性の基体ポリイミド (X) 層の少なくとも片面に、芳香族テトラカルボン二無水物残基と、芳香族ジアミン残基とからなるイミド単位を有する薄層ポリイミド (Y) が積層一体化されて、薄層ポリイミド (Y) のガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) が210℃から310℃の範囲内で所望の値となるように p-フェニレンジアミンおよび/またはジアミノジフェニルエーテルの組成を変えて調整してなる多層ポリイミドフィルム、および該多層ポリイミドフィルムを用いた金属箔積層体。

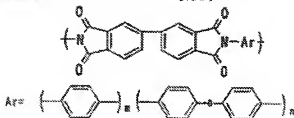
【特許請求の範囲】

【請求項1】 低熱膨張性の基体ポリイミド(X)層の少なくとも片面に下記式

【化1】



【式中、Ar<sub>1</sub>は、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基と2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基とが50:50〜



【式中、m/n(モル比)=100/0〜70/30である。】で示されるイミド単位を有する請求項1に記載の多層ポリイミドフィルム。

【請求項3】 基体ポリイミド(X)を与える基体層用のポリアミック酸溶液と薄層ポリイミド(Y)を与える薄層用ポリアミック酸溶液とを共押出し液延製法によって基体ポリイミド(X)層の少なくとも片面に薄層ポリイミド(Y)を積層一体化してなる請求項1に記載の多層ポリイミドフィルム。

【請求項4】 基体ポリイミド(X)を与える基体層用のポリアミック酸溶液から形成された自己支持フィルムの少なくとも片面に薄層ポリイミド(Y)を与える薄層用ポリアミック酸溶液を薄く塗布し、加熱乾燥し、イミド化してなる請求項1に記載の多層ポリイミドフィルム。

【請求項5】 請求項1〜3のいずれかに記載された多層ポリイミドフィルムと金属層とを、薄層ポリイミド(Y)を介して積層されてなる積層体。

【請求項6】 積層が、多層ポリイミドフィルムの薄層ポリイミド(Y)層と金属層とを重ね合わせた後、加熱圧着してなる請求項5に記載の積層体。

【請求項7】 積層が、多層ポリイミドフィルムの薄層ポリイミド(Y)層に金属を蒸着および/またはメッキ法によって金属層を形成してなる請求項5に記載の積層体。

【請求項8】 金属層の厚み(片面、合計厚み)が4〜35 μm、好適には4〜9 μmである請求項4に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、多層ポリイミド

※90:10のモル比である芳香族テトラカルボン酸二無水物残基であり、Ar<sub>1</sub>は1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンとp-フェニレンジアミンおよび/またはジアミノジフェニルエーテルとが10:90〜100:0のモル比である芳香族ジアミン残基である。】で示されるイミド単位を有する薄層ポリイミド(Y)が積層一体化されてなり、該薄層ポリイミド(Y)のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が210℃から310℃の範囲内で所望の値となるようにp-フェニレンジアミンおよび/またはジアミノジフェニルエーテルの組成を変えて調整してなる多層ポリイミドフィルム。

【請求項2】 基体ポリイミドが、下記式

【化2】

フィルム及び多層ポリイミドフィルムと金属層との積層体に関するものであり、特に低熱膨張性の基体ポリイミド層の片面または両面に特定のポリイミド層が塗布あるいは多層押出し液延製法などの成形法により積層されてなる多層ポリイミドフィルムおよびこのフィルムを用いた金属との積層体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、カメラ、パソコン、液晶ディスプレイなどの電子機器類への用途として芳香族ポリイミドフィルムは広く使用されている。芳香族ポリイミドフィルムをフレキシブルプリント板(FPC)やテープ・オートメティッド・ボンディング(TAB)などの基板材料として使用するためには、芳香族樹脂などの接着剤を用いて銅箔を張り合わせる方法が採用されている。

【0003】芳香族ポリイミドフィルムは熱酸性、機械的強度、電気的特性などが優れているが、エポキシ樹脂などの接着剤の耐熱性等があるため、本来のポリイミドの特性を損なうことが指摘されている。このような問題を解決するために、接着剤を使用しないでポリイミドフィルムに銅を電気メッキしたり、銅箔にポリアミック酸溶液を塗布し、乾燥、イミド化したり、熱可塑性のポリイミドを熱圧着させたオールポリイミド基材も開発されている。

【0004】また、ポリイミドフィルムと金属層との間にフィルム状ポリイミド接着剤をサンドイッチ状に挟みこんだポリイミドラミネートおよびその製法が知られている(米国特許第4543295号)。しかし、このポリイミドラミネートは、剥離強度(接着強度)が小さく使用が制限されるという問題がある。

【0005】これらの問題点を解決するため、出願人ら

により特公平7-102648号や特開平10-138318で多層押し出し法によるポリイミドフィルムの製造方法および材料が提案された。これらによって多くの問題点が解決されたが、公報に示された薄層部分に用いられる組成の材料では、塩素系の溶剤例えば塩化メチレンへの浸析により表面が溶解（フィルムの白化現象発生）する場合があります。用途によっては問題となる場合がある。また、前記公報に具体的に示されたモノマー組成では溶剤濃度の細かい調整が困難である。実施例に示されるようなアミン末端封止剤の導入により接着性は改善されるが、反面、上記溶解での溶解、白化が促進されることがわかった。本発明は、配架基の製造時の洗浄工程に用いられるものと思われる。

【0006】

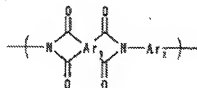
【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、比較的緩やかな条件で金属箔と積層でき、塩素系の溶剤に対する耐久性が優れ、かつガラス転移温度を幅広く制御できることにより接着条件を幅広く選択でき、かつ高温の使用にも耐えうることを多層ポリイミドフィルムおよびそのフィルムを用いた金属積層体を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明は、低熱膨張性の基体ポリイミド(X)層の少なくとも片面に下記式

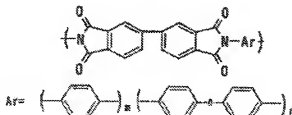
【0008】

【化3】



30

\*



【式中、 $m/n$ （モル比）=100/0~70/30である。】で示されるイミド単位を有する請求項1に記載の多層ポリイミドフィルム。

【0011】2）基体ポリイミド(X)を与える基体層用のポリアミック酸溶液と薄層ポリイミド(Y)を与える薄層用ポリアミック酸溶液とを共押出し流延製法によって基体ポリイミド(X)層の少なくとも片面に薄層ポリイミド(Y)を積層一体化してなる上記の多層ポリイミドフィルム。

3）基体ポリイミド(X)を与える基体層用のポリアミック酸溶液から形成された自己支持フィルムの少なくと

\*【0009】【式中、 $\text{Ar}_1$ は3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基と2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物残基とが50:50~90:10のモル比である芳香族テトラカルボン酸二無水物残基であり、 $\text{Ar}_2$ は1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンとp-フェニレンジアミンおよび/またはジアミノジフェニルエーテルとが10:90~100:0のモル比である芳香族ジアミン残基である。】で示されるイミド単位を有する薄層ポリイミド(Y)が積層一体化されてなり、該薄層ポリイミド(Y)のガラス転移温度( $T_g$ )が210℃から310℃の範囲内で所望の値となるようにp-フェニレンジアミンおよび/またはジアミノジフェニルエーテルの組成を変えて調整してなる多層ポリイミドフィルムに関するものである。また、この発明は、前記の多層ポリイミドフィルムと金属箔とが、前記薄層ポリイミド(Y)を介して積層されてなる積層体に関するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下にこの発明の好ましい態様を列記する。

1) 基体ポリイミドが、下記式

【化4】

も片面に薄層ポリイミド(Y)を与える薄層用ポリアミック酸溶液を薄く塗布し、加熱乾燥し、イミド化してなる上記の多層ポリイミドフィルム。

【0012】4）積層が、多層ポリイミドフィルムの薄層ポリイミド(Y)層と金属箔とを重ね合わせた後、加熱圧着してなる上記の積層体。

5）積層が、多層ポリイミドフィルムの薄層ポリイミド(Y)層に金属を蒸着法および/またはメッキ法によって金属層を形成してなる上記の積層体。

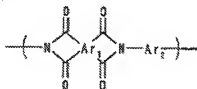
6）金属層の厚み（片面、合計厚み）が4~35μm、好適には4~9μmである上記の積層体。

50

【0013】この発明における多層ポリイミドフィルムの基体ポリイミド層を構成する基体ポリイミドとして、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンおよび4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとが100/0〜70/30である芳香族ジアミンとを重合、イミド化して得られるポリイミドのような耐熱用金属、特に銅に近い低銅膜張係数を有しており有利である。また、電子技術分野において低銅膜張係数を有するポリイミドフィルムを与えるポリイミドとして他の種類のポリイミドも同様に使用できることは勿論である。

【0014】この発明においては、多層ポリイミドフィルムの薄層ポリイミド層を構成する薄層用ポリイミドとして、下記式

【化5】



【0015】【式中、Ar<sub>1</sub>は3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とが50:50〜90:10のモル比である芳香族テトラカルボン酸二無水物誘導体であり、Ar<sub>2</sub>は1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンとp-フェニレンジアミンおよび/またはジアミノジフェニルエーテルとが10:90〜100:0のモル比である芳香族ジアミン残基である。】で示されるイミド単位を有するポリイミドを使用することが必要である。

【0016】前記のイミド単位を有する薄層用ポリイミドは、好適には3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDAと略記することもある。)と2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDAと略記することもある。)とが50:50〜90:10のモル比である芳香族テトラカルボン酸二無水物成分(成分とは、酸あるいは炭素数1〜4のアルキルアルコールとのエステル化物をいう)と、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンとp-フェニレンジアミンおよび/またはジアミノジフェニルエーテル、好適には4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルとが10:90〜100:0のモル比である芳香族ジアミンとを重合、イミド化して得られるポリイミドが挙げられる。薄層用ポリイミドの特性を損なわない範囲で、前記のビフェニルテトラカルボン酸二無水物成分および芳香族ジアミンの一部を他の種類のテトラカルボン酸二無水物成分および/または芳香族ジアミンで置き換えてもよい。

【0017】前記の各成分の割合に関して、s-BPDA

Aのモル比が多いほどガラス転移温度が多いほど低下し、a-BPDA100モル%で約260℃に對し、50モル%で250℃、また、10モル%で220℃程度まで低下し、高温でのハンダ耐熱性が低下する傾向がある。このため、アミン成分の1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンをp-フェニレンジアミン(以下単にPPDと略記することもある。)やジアミノジフェニルエーテル、特に4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(以下、単にDADEと略記することもある。)に置換することにより、塩化メチレンに溶解、表面の白化せず、かつ接着性を有したままガラス転移温度を60℃以上増加でき、ガラス転移温度を210℃から310℃程度まで任意に変化できる。更に高いガラス転移温度であっても接合は可能であるが、プレス時の温度が上昇し、生産性が著しく低下する。

【0018】また、炭素系の溶剤に対する溶解、白化の点から、酢酸酢(従って、無水カルボン酸末端封止)を選択することが好ましい。さらに、T<sub>g</sub>などを組成で制御するため、分子鎖制御のためにアミン末端封止目的の無水カルボン酸を添加する必要はない。

【0019】前記の薄層用ポリイミドは、前記各成分を有機溶媒中、約100℃以下、特に20〜60℃の温度で反応させてポリアミク酸の溶液とし、このポリアミク酸の溶液あるいはポリアミク酸の溶液にさらに有機溶媒を加えてポリアミク酸濃度を調節したものをドープとして使用し、基体ポリイミド層(基体ポリイミドのドープ液類あるいは基体ポリイミドの自己支持性フィルム)に前記のドープ液の薄層を形成し、50〜400℃で1〜30分間程度加熱乾燥して、その薄層から溶媒を蒸発させ除去すると共にポリアミク酸をイミド化することにより形成することができ、前記の薄層用ポリイミドを与えるポリアミク酸のドープは、ポリアミク酸の濃度が1〜20重量%程度であることが好ましい。

【0020】この発明においては、前記の多層ポリイミドフィルムとしては、好適には熱圧着性とともに線膨張係数(50〜200℃)(MD)が3.0×10<sup>-4</sup>cm/cm/℃以下、特に1.5×10<sup>-4</sup>〜2.5×10<sup>-4</sup>cm/cm/℃で厚みが10〜150μmであるものがあるが好ましく、また、引張弾性率(MD、ASTM-D882)が300kg/mm<sup>2</sup>以上であるものが好ましい。

【0021】前記の多層ポリイミドフィルムは、好適には共押出し流延製法(単に、多層押出法ともいう。)によって基体用ポリイミドのドープ液と薄層用ポリイミドのドープ液とを積層、乾燥、イミド化して多層ポリイミドフィルムを得る方法、あるいは前記の基体用ポリイミドのドープ液を支持体上に流延塗布し、乾燥した自己支持性フィルム(ゲルフィルム)の片面あるいは両面に薄層用ポリイミドのドープ液を塗布し、乾燥、イミド化して多層ポリイミドフィルムを得る方法によつて

得ることができ。

【0022】前記のポリアミク酸のゲル化を制限する目的でリン系化合物、例えば亜リン酸トリフェニル、リン酸トリフェニル等をポリアミク酸重合時に添加成分（ポリマー）濃度に対して0.01～1%の範囲で添加することからできる。また、イミド化促進の目的で、トープ液中にイミド化剤を添加することからできる。例えば、イミダゾール、2-イミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、イソキノリン、置換ピリジンなどをポリアミク酸に対して0.05～10重量%、特に0.1～2重量%の割合で使用することができる。これらは比較的低温でイミドを完了することができる。

【0023】また、接着強度の安定化の目的で、熱圧着性ポリイミド原料トープに有機アルミニウム化合物、無機アルミニウム化合物または有機錯体化合物を添加してもよい。例えば水溶性アルミニウム、アルミニウムトリアセチルアセトナートなどをポリアミク酸に対してアルミニウム全量として1ppm以上、特に1～1000ppmの割合で添加することからできる。

【0024】前記の基体層としてのポリイミドは、好適には3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミン（以下単にPPDと略記することもある。）と場合によりさらに4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（以下単にDADEと略記することもある。）とから製造される。この場合PPD/DADE（モル比）は100/0～85/15であることが好ましい。さらに、基体層としてのポリイミドは、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（BTDA）およびピロリミット酸二無水物（PMDA）とパラフェニレンジアミン（PPD）および4,4'-ジアミノジフェニルエーテル（DADE）とから製造される。この場合、酸二無水物中BTDAが20～90モル%、PMDAが10～80モル%、ジアミン中PPDが30～90モル%、DADEが10～70モル%であることが好ましい。

【0025】また、上記の基体層としての耐熱性ポリイミドとしては、単体のポリイミドフィルムの場合にガラス転移温度が350℃以上で確認不可能であるものが好ましく、特にガラス転移温度（50～200℃）（MD）が $5 \times 10^{-2} \sim 30 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{cm}^2/\text{C}$ であるものが好ましい。また、引張弾性率（MD、ASTM-D882）は $300 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上であるものが好ましい。この基体層ポリイミドの合成は、最終的に各成分の割合が前記範囲内であればランダム重合、ブロック重合、あるいはあらかじめ2種類のポリアミク酸を合成しておき両ポリアミク酸溶液を混合後反応条件下で混合して均一溶液とし、いずれの方法によっても達成される。

【0026】前記各成分を使用し、ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物の酸当量比を、有機溶媒中で反

応させてポリアミク酸の溶液（均一な溶液状態が保たれていれば一部がイミド化されていてもよい）とする。前記基体層ポリイミドの物理性を損なわない種類と量の他の芳香族テトラカルボン酸二無水物や芳香族ジアミン、例えば4,4'-ジアミノジフェニルエーテル等を使用してもよい。

【0027】前記のポリアミク酸製造に使用する有機溶媒は、基体層用ポリイミドおよび薄層用ポリイミドのいずれに対しても、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリアミド、N-メチルカプロラクタム、クレゾール類などが挙げられる。これらの有機溶媒は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0028】前記の多層ポリイミドフィルムの製造においては、例えば上記の基体層の耐熱性ポリイミドのポリアミク酸溶液と薄層用の熱圧着性ポリイミドまたはその前駆体の溶液とを共押出して、これをステンレス鏡面

20 ベルト面等の支持体面上に連続塗布し、100～200℃で半硬化状態またはそれ以前の乾燥状態とすることが好ましい。200℃を越えた高い温度で凍結フィルムを処理すると、多層ポリイミドフィルムの製造において、接着性の低下などの欠陥を来す傾向にある。この半硬化状態またはそれ以前の状態とは、加熱および/または化学イミド化によって自己支持性の状態にあることを意味する。

【0029】前記の基体層ポリイミドを与えるポリアミク酸の溶液と、薄層用ポリイミドを与えるポリアミク酸の溶液との共押出しは、例えば特開平3-180343号公報（特公平7-102861号公報）に記載の共押出法によって3層の押出し成形用ダイスに供給し、支持体上にキャストしておこなうことができる。前記の基体層ポリイミドを与える押出し層の片面あるいは両面に、薄層用ポリイミドを与えるポリアミク酸溶液あるいはポリイミド溶液を積層して多層フィルム状物を形成して乾燥後、薄層用ポリイミドのガラス転移温度（T<sub>g</sub>）以上で劣化が生じる温度以下の温度、好適には250～420℃の温度（表面温度計で測定した表面温度）まで加熱して（好適にはこの温度で1～60分間加熱して）乾燥およびイミド化して、基体層ポリイミドの片面あるいは両面に薄層用ポリイミドを有する多層押出しポリイミドフィルム、好適には熱圧着性多層押出しポリイミドフィルムを製造することができる。

【0030】前記の薄層ポリイミドは、前記の酸成分とジアミン成分とを使用することによって、好適にはガラス転移温度が190～280℃、特に200～275℃であって、好適には前記の条件で乾燥・イミド化した薄層（好適には熱圧着性）のポリイミドのゲル化を強制的に起こさせないことによっても達成される。ガラス転移温

度以上で300℃以下の範囲内の温度で加熱せず、かつ弾性率(通常、275℃での弾性率が50℃での弾性率の0.901~0.95倍程度)を保持しているものが好ましい。

【0031】前記の多層ポリイミドフィルムは、基体層ポリイミドのフィルム(層)の厚さが5~125μmであることが好ましい。薄層ポリイミド(Y)層の厚さは1~25μm、特に1~15μm、その中でも特に2~12μmが好ましい。また、前記の他の金属箔と積層される場合の薄層である熱圧着性ポリイミド(Y)層の厚さは、使用する他の金属箔の表面粗さ(Rz)以上であることが好ましい。特に、多層ポリイミドフィルムとして、両面に熱圧着性および/または柔軟性のポリイミド層を有し、全体の厚みが7~50μm、特に7~25μmであるもので、引張弾性率(25℃)が400~1000kgf/mm<sup>2</sup>程度であるものが高密度化の点から好ましい。

【0032】この発明において多層ポリイミドフィルムに積層する金属箔としては、銅、アルミニウム、鉄、金などの金属箔や金属膜あるいはこれら金属の合金箔や合金が挙げられるが、好適には圧延銅箔、電解銅箔、蒸着および/またはメッキ銅膜などがあげられる。金属箔として、表面粗度の余り大きくなり余り小さくない、好適には薄層ポリイミドとの接合面のRzが3μm以下、特に0.5~3μm、その中でも特に1.5~3μmであるものが好ましい。このような金属箔、例えば銅箔はV.L.P.、L.P.またはH.T.B.として知られている。金属箔の厚さは特に制限はないが、35μm以下、好ましくは3~18μm、特に3μm~12μmであることが好ましい。また、Rzが小さい場合には、金属箔表面を表面処理したものを使用してもよい。

【0033】この発明においては、好適には前記の熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔とを、ローラリネットあるいはダブルベルトプレスなどの連続ラミネート装置であって、熱圧着性多層ポリイミドフィルムのみあるいは熱圧着性多層ポリイミドフィルムと金属箔を導入する直前のインラインで150~250℃程度、特に150℃より高く250℃以下の温度で2~120秒間程度平熱できるように熱供給装置や赤外線加熱機などの予熱器を用いて予熱して、加熱圧着して張り合わせるによって、フレキシブル金属箔積層体である積層体を得ることができる。前記のダブルベルトプレスは、加圧下に高温加熱-冷却を行うことができるのもであって、熱媒を用いた液圧式のものが好ましい。前記のインラインは原材料の送り出し装置と連続ラミネート装置の圧着部との間に予熱装置を設置し、直後に圧着できる装置配置になったものをいう。

【0034】特に、前記の積層体は、好適にはローラリネットまたはダブルベルトプレスの加熱圧着ゾーンの温度が熱圧着性ポリイミドのガラス転移温度より20℃

以上高く400℃以下の温度、特にガラス転移温度より30℃以上高く400℃以下の温度で加圧下に熱圧着し、特にダブルベルトプレスの場合には引き続いて冷却ゾーンで加圧下に冷却して、好適には熱圧着性ポリイミドのガラス転移温度より20℃以上低い温度、特に30℃以上低い温度まで冷却して、積層することによって製造することができ、積層強度が大きい(90°剥離強度が0.7kg/cm以上、特に1kg/cm以上である。)

【0035】前記の方法において、製品が片面金属箔のフレキシブル金属箔積層体である場合には、耐熱容易な高耐熱性フィルム、例えば前記のRzが2μm未満の高耐熱性フィルムまたは金属箔、好適にはポリイミドフィルム(宇部興産社製、ユービックスS)やフッ素樹脂フィルムなどの高耐熱性樹脂フィルムや圧延銅箔などであって表面粗さが小さく(すなわち、回路用の金属箔表面のRzより小さく)表面平滑性の良好な金属箔を保護材(剥離フィルム)として、熱圧着性ポリイミド層と他の金属箔との間に介在させてもよい。この保護材は積層後、積層体から除いて巻き取ってもよく、保護材を積層したままで巻き取って使用時に取り除いてもよい。

【0036】前記の方法によって、特にダブルベルトを使用して、長尺で幅が約400mm以上、特に約500mm以上の幅広の、接着強度が大きく(90°剥離強度が0.7kg/cm以上、特に1kg/cm以上である。)、金属箔表面に膜が実質的に認められない程度の外観が良好な積層体を得ることができる。

【0037】また、この発明における積層体は、高耐熱性芳香族ポリイミド層の両面に柔軟性ポリイミドを積層一体化した多層ポリイミドフィルムをプラスで放電などの放電処理して、蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などによって金属膜を形成することによって得ることもできる。

【0038】前記の金属箔蒸着層の積層は、例えば、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法などの物理化学的な蒸着法によって特に好適に行うことができる。蒸着法としては、真空度が10<sup>-4</sup>~10<sup>-7</sup>Torr程度であり、蒸着速度が50~5000Å/秒程度であって、さらに、蒸着基板(フィルム)の温度が20~600℃程度であることが好ましい。スパッタリング法において、特にRFマグネットスパッタリング法が好適であり、その際の真空度が1Torr以下、特に10<sup>-4</sup>~10<sup>-7</sup>Torr程度であり、基板(フィルム)の温度が20~450℃程度であって、その層の形成速度が0.5~500Å/秒程度であることが好ましい。

【0039】前記の金属箔の材質としては、銅または銅合金、アルミニウム、パラジウムなどが挙げられる。下地層として、クロム、チタン、ニッケル、パラジウムなどを使用し、表面層として銅を使用してもよい。下地層の厚みは通常1μm以下程度である。また、このように

して得られた金属層に金属メッキ層を形成してもよく、その金属メッキ層の材料としては、銅、銅合金、銀などが挙げられる。金属メッキ層の形成方法としては、無電解メッキ法あるいは電解メッキ法のいずれでもよい。肉厚の金属膜は厚みが約1~30 $\mu$ m、特に1~12 $\mu$ m程度。その中でも3~12 $\mu$ mであることが好ましい。また、前記のスパッタ・蒸着法を含めて金属膜形成を連続ロールで行うことが好ましい。

【0040】この発明によって得られる積層体は、通常、金属層をエッチング処理した後、ポリイミド層をパンチング加工などの機械的処理あるいはレーザー加工して、フィルムに貫通穴（スルーホール）を形成する。レーザー加工の装置は、例えば特開平10-323786号公報に記載されているレーザー加工装置を挙げることができる。また、レーザーによる穴あけ加工方法としては、例えば特開平6-142961号公報に記載されているレーザー加工方法を挙げることができる。

【0041】例えば、レーザーとして、CO<sub>2</sub>、YAGレーザーのように赤外線域の発光波長をもつレーザーをそのまま、あるいは非線形型光学結晶に照射して取り出して発光波長が260~400nm程度の範囲にある紫外領域にあるレーザーを使用することができる。また、レーザー加工は、例えばポリイミドフィルムの片面に金属層が形成された積層体の場合には、ポリイミド層に所定の断面形状を与えるマスクをして、レーザーを照射して約30~300 $\mu$ m、好適には約50~100 $\mu$ mの貫通穴を形成する。そして、レーザー加工部を過マンガン酸カリウム溶液などの酸化剤によってデスマア処理した後、未加工の金属層にはパターン形成して、基板とすることができる。

【0042】また、例えば多層ポリイミドフィルムの両面に金属層が形成された積層体の場合にはまた、片面の金属層を化学エッチングして所定形状のパターン形成した後、残部の金属層をマスクとしてポリイミド層にレーザーを照射して約30~300 $\mu$ m、好適には約50~100 $\mu$ mの貫通穴を形成して、レーザー加工部を前記と同様にデスマア処理した後、他の金属層にはパターン形成して、基板とすることができる。

【0043】前記の方法によってレーザー加工して得られる積層体およびメッキした基板は電子部品用基板として好適に使用できる。例えば、COP用のFPC、パッケージ用TAB、多層基板のベース基板として好適に使用することができる。

【0044】

【実施例】以下、この発明を実施例および比較例によりさらに詳細に説明する。以下の各例において、物性評価および金属箔積層体の剥離強度は以下の方法に従って測定した。

ガラス転移温度：DSCにて測定した。

結晶化度：XRD（X線回折）によって測定した。ピー

クが認められない場合、非結晶性と評価した。  
線膨張係数：20~200℃ 5℃/分の昇温速度で測定（MD）した。

積層体の剥離強度：90°剥離強度を測定した。

耐熱性：金属箔積層体を260℃の半田浴に1分間浸漬して、膨れ、はかれ、変色の有無を観察した。膨れ、はかれ、変色の無い場合を耐熱性良好と判断した。

【0045】積層体の剥離強度：340℃に保った熱プレスを用い、電解銅箔（厚み35 $\mu$ m）をポリイミドフィルムと重ね、5分間加熱後、60kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で1分間プレスを行い、銅箔積層体を得た。この積層体について、50mm/分で90°剥離強度を測定した。

熱安定性：塩化メチレンに室温（25℃）で5分間浸漬後、減圧下窒素中で2時間乾燥後の重量（浸漬後重量）と浸漬前の重量・重量変化率（%）（浸漬後重量-浸漬前重量）/浸漬前重量×100、および目標による重量変化率で評価（重量域の抽出限界は±0.5%）  
ガラス転移点：動的粘弾性測定装置を用いてTan $\delta$ のピークの温度

【0046】実施例1

基材ポリイミド（X）製造用ドープの合成

攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、ジメチルアセトアミド（DMAC）を加え、さらに、パラフェニレンジアミン（PPD）と3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）とを1000:998のモル比でモノマー濃度が1%（重量%、以下同じ）になるように加えた。添加終了後50℃を保ったまま3時間反応を続けた。得られたポリアミック酸溶液は褐色結晶液体であり、25℃における溶液粘度は約1500ポイズであった。なお、このポリアミック酸溶液から別途に製造した厚み50 $\mu$ mのポリイミドフィルムは、線膨張係数（20~200℃）（MD）が15×10<sup>-6</sup>cm/cm/℃で、引弾性率（MD、ASTM-D882）が750kgf/mm<sup>2</sup>であった。

【0047】導電用ポリイミド製造用ドープの合成  
攪拌機、窒素導入管を備えた反応容器に、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAC）を加え、さらに、1,3-ビス（4'-アミノフェノキシ）ベンゼン（TPER）を加えた。続いて2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物（s-BPDA）と50:50のモル比として、TPER:（s-BPDA+s-BPDA）を1000:992のモル比でモノマー濃度が2.2%になるように、またトリフェニルスフオートをモノマー重量に対して0.1%加えた。添加終了後25℃にて4時間反応を続け、淡褐色透明粘潤なポリアミック酸溶液を得た。25℃における溶液粘度は約1500ポイズであった。

【0048】二層構造の多層ポリイミドフィルムの製造

二層押し出しタイスから、平滑な全面製支持体の上面に押し出して延延し、140℃の熱風で連続的に乾燥し、固化フィルム(自己支持性フィルム)を形成し、その固化フィルムを支持体から剥離した後、加熱炉で、200℃から350℃まで徐々に昇温して、溶媒を除去すると共にポリマーのイミド化を行い、厚み35μm〔薄層(Y)の厚み10μm、基材ポリイミド25μm〕の二層構造の多層ポリイミドフィルムを製造した。

#### 【0049】薄層体の製造

この熱圧着性の薄層(Y)ポリイミドフィルム上に、35μmの銅箔を重ね合わせ、さらにその銅箔上に12μmのアルミニウム箔を重ね合わせて、それらの重ね合わせたものを熱プレス機内の加熱板間に配置し、340℃の温度で50kg/cm<sup>2</sup>の圧力で、5分間、熱圧着を行って、金属箔積層ポリイミドフィルムを製造した。このようにして得られたフィルムのガス転移速度Tg、塩化メチレンに5分浸漬後のフィルムの重量減少率と目視観察の結果および金属箔積層ポリイミドフィルムの90°剥離強度を表1に示した。

#### 【0050】実施例2

薄層用ポリイミド層を得るために、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)と3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)との割合を35:65のモル比とした以外は、実施例1と同様にして多層ポリイミドフィルムおよび金属箔積層ポリイミドフィルムを製造した。結果を表1に示す。

#### 【0051】実施例3

薄層用ポリイミド層を得るために、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)と3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)との割合を25:75のモル比とした以外は、実施例1と同様にして多層ポリイミドフィルムおよび金属箔積層ポリイミドフィルムを製造した。結果を表1に示す。

#### 【0052】実施例4

\*

RunNo.	a-BPDA	s-BPDA	TPE-R	重量減%	表面目視	剥離強度 kg/cm	Tg ℃
実施例1	50%	50%	100%	±0.5以下	○	1.1	250
実施例2	35%	65%	100%	±0.5以下	○	1.1	245
実施例3	25%	75%	100%	±0.5以下	○	1.3	242
実施例4	15%	85%	100%	±0.5以下	○	1.2	224
比較例1	100%	0%	100%	-18.9	×	0.9	259
比較例2	75%	25%	100%	-1.3	×	1.2	254
比較例3	0%	100%	100%	±0.5以下	○	0.1	232

(いずれも、重量減が±0.5%以下、表面目視○、剥離強度1.1kg/cm以上で、良好であった。

#### 【0056】実施例5

薄層用ポリイミド製造用として、N、N'-ジメチルアセ

\*薄層用ポリイミド層を得るために、2, 3, 3', 4'

ービフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)と3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)との割合を15:85のモル比とした以外は、実施例1と同様にして多層ポリイミドフィルムおよび金属箔積層ポリイミドフィルムを製造した。結果を表1に示す。

#### 【0053】比較例1

薄層用ポリイミド層を得るために、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)と3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)との割合を100:0のモル比とした以外は、実施例1と同様にして多層ポリイミドフィルムを製造した。塩化メチレン浸漬後に重量が10.9%減少し、目視でも明らかに変質したものであった。

#### 【0054】比較例2

薄層用ポリイミド層を得るために、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)と3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)との割合を75:25のモル比とした以外は、実施例1と同様にして多層ポリイミドフィルムを製造した。塩化メチレン浸漬後に重量が1.3%減少し、目視でも明らかに変質したものであった。

#### 【0055】比較例3

薄層用ポリイミド層を得るために、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)と3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)との割合を0:100のモル比とした以外は、実施例1と同様と同様にして多層ポリイミドフィルムおよび金属箔積層ポリイミドフィルムを製造した。金属箔積層ポリイミドフィルムの剥離強度が0gで全く接着していなかった。

#### 【表1】

トアミド(DMAC)を加え、さらに、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(DADE)を75:25のモル比で加え、続いて、2, 3, 3',

4'-ヒフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)、3,4,3',4'-ヒフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)を50:50のモル比で加えた以外は実施例1と同様にして、多層ポリイミドフィルムおよび金属箔積層ポリイミドフィルムを製造した。結果を表2に示す。

【0057】実施例9

薄層用ポリイミド製造用ドープの合成における各成分の割合を、TPE-R:DADE=50:50、a-BPDA:s-BPDA=50:50のモル比とした以外は実施例5と同様にして、多層ポリイミドフィルムおよび本

金属箔積層ポリイミドフィルムを製造した。結果を表2に示す。

【0058】実施例7

薄層用ポリイミド製造用ドープの合成における各成分の割合を、TPE-R:DADE=25:75、a-BPDA:s-BPDA=50:50のモル比とした以外は実施例5と同様にして、多層ポリイミドフィルムおよび金属箔積層ポリイミドフィルムを製造した。結果を表2に示す。

【0059】

【表2】

	a-BPDA	s-BPDA	TPE-R	PPD	重量減%	表面目視	剥離強度 kg/cm	T <sub>g</sub> ℃
実施例5	50%	50%	75%	25%	±0.5以下	○	0.8	267
実施例6	50%	50%	50%	50%	±0.5以下	○	0.9	260
実施例7	50%	50%	25%	75%	±0.5以下	○	0.8	297

いずれも、重量減が±0.5%以下、表面目視○、剥離強度0.8kg/cm以上で、良好であった。

【0060】実施例8

薄層用ポリイミド製造用ドープとして、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAC)を加え、さらに、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)、パラフェニレンジアミン(PPD)を10:90のモル比で加え、続いて、2,3,3',4'-ヒフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)、3,4,3',4'-ヒフェニルテトラカルボン酸二無水物(s-BPDA)を50:50のモル比で加えた以外は実施例5と同様にして、多層ポリイミドフィルムおよび金属箔

※箔積層ポリイミドフィルムを製造した。結果を表3に示す。

【0061】実施例9

20 薄層用ポリイミド製造用ドープの合成における各成分の割合を、TPE-R:PPD=50:50、a-BPDA:s-BPDA=50:50のモル比とした以外は実施例5と同様にして、多層ポリイミドフィルムおよび金属箔積層ポリイミドフィルムを製造した。結果を表3に示す。

【0062】

【表3】

	a-BPDA	s-BPDA	TPE-R	PPD	重量減%	表面目視	剥離強度 kg/cm	T <sub>g</sub> ℃
実施例8	50%	50%	50%	10%	±0.5以下	○	1.1	259
実施例9	50%	50%	50%	50%	±0.5以下	○	0.9	263

いずれも、重量減が±0.5%以下、表面目視○、剥離強度0.9kg/cm以上で、良好であった。

【0063】実施例10

実施例1における薄層ポリイミド用ポリアミック酸溶液と全体ポリイミド用ポリアミック酸溶液とから、厚み構成:4μm/10μm/4μmの多層ポリイミドフィルムを得た。この多層ポリイミドフィルムと厚さ18μmの電解銅箔(三井金属製、3EC-VLP、Rz:3.8μm)とを、ダブルベルトプレスに連続的に供給し、予熱後、加熱ゾーンの温度(最高加熱温度)380℃(設定)、冷却ゾーンの温度(最低冷却温度)117℃で、連続的に加圧下で熱圧着・冷却して積層し、金属箔積層ポリイミドフィルム(幅:約530mm

m)であるロール巻状物を得た。得られた金属箔積層ポリイミドフィルムは、実施例1と同等の特性を示した。

【0064】

【発明の効果】この発明によれば、以上のような構成を有しているため、比較的緩かな条件で金属箔と積層でき、塩素系の溶剤に対する耐久性が優れ、かつガラス転移温度を幅広く制御できることにより積層条件を幅広く選定でき、かつ高温の使用にも耐えうる多層ポリイミドフィルムを得ることができる。

【0065】また、この発明によれば、塩素系の溶剤に対する耐久性が優れ、かつ高温の使用にも耐えうる金属箔積層ポリイミドフィルム積層体(フレキシブル金属箔積層体)を得ることができる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	キーワード(参考)
H 0 5 K 1/03	8 1 0	H 0 5 K 1/03	6 1 0 N
	8 3 0		6 3 0 D
// B 2 9 K 79:00		B 2 9 K 79:00	
B 2 9 L 9:00		B 2 9 L 9:00	
(72)発明者 茅根 隆志 山口県宇部市大字小津1978番地の10 宇部 興産株式会社宇部ケミカル工場内		Fターム(参考) 4F100 AB01C AB10 AB17 AB33C AK49A AK49B BA02 BA03 BA04 BA05 BA06 BA07 BA10A BA10B BA10C BA13 E100 EH46 EH56C EH71C E120 E142 GB43 JA02A JA05B JA06B JB07 J303 J101 YY00A YY00B YY00C 4F205 AA40 AC05 AG03 AH33 AH36 GA07 GB02 GB26 GC02 GC07 GF01 GF24 4J043 QB15 QB26 QB31 RA35 SA06 SA47 SB02 TA22 TA71 TB02 UA121 UA131 UA132 UA141 UA672 UB121 VA032 VA021 VA022 VA041 VA051 VA092 ZA35 ZB11 ZB58	